

1/5/6
DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002273108

WPI Acc No: 79-72318B/197940

Electroluminescent and photo-detecting zinc telluride diode - has surface layer compensated to provide high resistivity

Patent Assignee: COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE (COMS)

Inventor: MARINE J; RAVETTO M

Number of Countries: 006 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
GB 2017404	A	19791003				197940 B	
DE 2911011	A	19791004				197941	
JP 54130890	A	19791011				197947	
FR 2420848	A	19791123				198002	
US 4295148	A	19811013				198144	
GB 2017404	B	19820407				198214	
CA 1138558	A	19821228				198305	

Priority Applications (No Type Date): FR 788522 A 19780323

Abstract (Basic): GB 2017404 A

The diodes comprise an electrical surface contact, a surface trapping region, a resistive region having resistivity of 107-109 OMEGA cm and a deep p-type ZnTe substrate. The diode is made by (a) forming a layer thickness sj at the surface of a p-type ZnTe wafer, compensated to provide high resistivity insulation. (b) implanting ions with sufficient energy to form a trapping region thickness xl at the semiconductor surface and an underlaying insulating region thickness x2, with xl < xj and (c) forming a metal contact on the second face of the wafer. A large number of the diodes can be formed on a single substrate for e.g. a screen for visual display and data reading or a system for writing and reading documents. The diodes have high efficiency in both electroluminescent and detecting modes.

Title Terms: ELECTROLUMINESCENT; PHOTO; DETECT; ZINC; TELLURIDE; DIODE; SURFACE; LAYER; COMPENSATE; HIGH; RESISTOR

Index Terms/Additional Words: PHOTODETECTOR

Derwent Class: L03: U12

International Patent Class (Additional): H01L-021/26; H01L-031/06; H01L-033/00

File Segment: CPI; EPI

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫公開特許公報(A)

昭54-130890

⑬Int. Cl.² 識別記号 ⑭日本分類
 H 01 L 33/00 99(5) J 4
 H 01 L 31/04 // 99(5) J 42
 H 01 L 21/263 99(5) C 1
 H 01 L 29/46 99(5) B 1

⑮内整理番号 ⑯公開 昭和54年(1979)10月11日
 7377-5F
 6655-5F 発明の数 2
 6684-5F 番査請求 未請求
 6741-5F

(全 7 頁)

⑭電界発光性および光検知性ダイオード及びその製造方法

⑫特 願 昭54-34185

⑭出 願 昭54(1979)3月23日

優先権主張 ⑭1978年3月23日 ⑭フランス
(FR) ⑭7808522

⑭發明者 ジヤン・マリース
フランス国38000グルノーブル
・リュー・アムペル83

⑭發明者 ミツシエル・ラヴエト
フランス国38000グルノーブル
・リュー・アメー・モール6

⑭出願人 コミツサリア・タ・レネルギー
・アトミーク
フランス国パリ・ケンジエーム
・ルユ・ド・ラ・フェデラシオン29

⑭代理入 弁理士 中村稔 外4名

明細書

⑮発明の名称 電界発光性および光検知性ダイオード及びその製造方法

⑯特許請求の範囲

1. 電界発光性および光検出性ダイオードの製造方法において、
 - a) 先ず、□型 ZnTe半導体材料のウエハを用意する。
 - b) このウエハの表面の厚さ x_1 の層を形成し、この層を補償して高抵抗を有する絶縁性を与える。
 - c) 十分なエネルギーでイオンインプランテーションを行い、上記半導体表面に厚さ x_1 のトラップ区域を形成し且つこの区域の下に厚さ x_2 の絶縁層を形成する、ここで $x_1 < x_2$ である。
 - d) 前記ウエハの第2表面に第2の金属接点を形成する、ことを特徴とする製造方法。
2. イオンインプランテーション前に前記補償層の表面に電気接点の役目をさせるための導電性

被覆を形成し、イオンインプランテーションは上記導電性被覆を介して行う特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 前記の b)段階がウエハ表面上に被覆を作り、ウエハを加熱して前記金属被覆を構成する材料の原子を厚さ x_1 だけ拡散させることによつて行なわれ、前記の拡散原子によつて拡散区域内で ZnTe材料の補償が行なわれて厚さ x_2 の絶縁補償区域が得られるように前記被覆を構成する材料がなつている特許請求の範囲第2項記載の方法。
4. 金属被覆を構成する前記材料がアルミニウム、インジウム、マグネシウム、金、酸化インジウムおよび酸化スズによつて構成される群から選択される特許請求の範囲第3項記載の方法。
5. 上記金属がアルミニウムまたは酸化インジウムである特許請求の範囲第3項記載の方法。
6. 前記の厚さ x_1 が最大で厚さ x_1 と x_2 の和に等しい特許請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の方法。

7. 厚さ x_1 が厚さ x_1 と x_2 の和に実質的に等しい特許請求の範囲第 6 項記載の方法。
8. インプランテーションされるイオンのガウス分布曲線のピーク値が頂部金属被覆と補償区域との境界面に実質的に一致するような金属被覆を通るイオンインプランテーション・エネルギーである特許請求の範囲第 1 項から第 7 項のいずれかに記載の方法。
9. 出発材料の ZnTe がオーバードープされている特許請求の範囲第 1 項から第 8 項のいずれかに記載の方法。
10. 出発材料の ZnTe のキャリヤ濃度が $10^{17} \sim 10^{18}$ at/cm³ である特許請求の範囲第 9 項記載の方法。
11. 電気的表面接点と、表面捕獲区域と、 $10^7 \sim 10^9 \Omega \text{ cm}$ 程度の抵抗を有する抵抗区域と、P 型 ZnTe の厚い基材とによって構成した電界発光性および/または光検出性ダイオード。
12. 上記 ZnTe 基材のキャリヤ濃度が $10^{17} \sim 10^{18}$ at/cm³ 程度である特許請求の範囲第 11 項

記載のダイオード。

④発明の詳細な説明

本発明は光の発光と検出の両方の特性を有するダイオードの製造方法と、この型式のダイオードに関するものである。

より正確には、本発明によるダイオードはバイアスの加え方によつて一定波長の光を発光させたり、このダイオードに光が当つた時に電流が流れることができるものである。

特に、本発明は上記 2 つの特性を示し且つ半導体材料である ZnTe から作られるダイオードに関するものである。

ZnTe 半導体基材中にイオンインプランテーションを行つてエレクトロルミネセンス(電界発光)ダイオードを作ることは既に公知である。この種のダイオードの作動については 1976 年の Acta Electronica、第 166 頁でブフィスタとマリンなどが説明している。

しかし、この従来法で作ったダイオードは発光効率および光吸收効率の両方がともに悪い。こ

れらのダイオードは表面トラップ帯域 ("trapping zone") と絶縁帯域 (insulating zone) とを有し、その抵抗値は $10^4 \sim 10^5 \Omega \text{ cm}$ である。

本発明は電界発光効率と光検出効率を有し且つこれら効率の効率が従来のものより実質的に高いダイオードの製造方法に関するものである。このダイオードは ZnTe 基材中にイオンインプランテーションして作ることができ、表面トラップ区域と上記基材との間に絶縁層が設けられており、半導体構成要素である上記各部分は装置の作動を向上させるために最適化されている。

より正確にいふと、本発明の方法は次の a)~d) の各段階によつて構成されている。すなわち、

- a) 先ず、P 型 ZnTe の半導体基材のウェハを用意する。
- b) 上記ウェハの表面に高抵抗の絶縁層を作るよう厚さ x_1 の層を補償し、
- c) 十分なエネルギーでイオンインプランテーションを行つて半導体表面に厚さ x_1 のトラップ帯域を形成し、このトラップ帯域の F に

厚さ x_2 の絶縁帯域を作る。この時 $x_1 < x_2$ である。

d) ウエハの他面に第 2 の金属接点を形成する。好ましくは、第 2 の電気接点の役目をさせるために、イオンインプランテーション前に前記補償層の表面に導電被覆を形成し、イオンインプランテーションはこの導電被覆を介して行う。

また、最初に P 型のオーバードープされた ZnTe のウェハを用いるのが好ましい。

本発明の好ましい実施例では、ウェハの上側表面に導電層を形成させることによつて補償絶縁表面層と上側導電被覆が形成される。このことは上記導電層を形成する材料を加熱してその原子をウェハ中に厚さ x_1 だけ拡散させることによつて行うことができ、上記材料は ZnTe 中に拡散して ZnTe を厚さ x_1 だけ補償する。これによつてこの帯域での ZnTe 材料は極めて高い抵抗値を有する絶縁層となる。

上記の好ましい実施例では、導電層を形成する材料が例えばアルミニウム、インジウム、金、マ

ンゲン、酸化インジウム、酸化スズのような拡散層に ZnTe を補償する材料の群から選択される。この材料がアルミニウムまたは酸化インジウムであるということはさらに他の利点でもある。

また、補償層の深さ x_j がイオンインプランテーションによって形成された絶縁帯域の深さと実質的に同じである、換言すれば実質的に $x_j = x_i + x_t$ であるようにするのが好ましい。前記導電性材料が（例えばアルミニウムのような）不透明材料である場合には、この材料をエッティングして透明格子状にする必要があるということは当然である。

本発明はさらに上記方法を用いて作つた場合に得られる特色を備えた電界発光性および／または光検出性ダイオードに関するものもある。より正確には、このダイオードは表面トラップ帯域と、 $10^7 \sim 10^9 \Omega \text{ cm}$ 程度の抵抗値を有する絶縁帯域と、ZnTe の厚い P 型基材とを有している。

上記厚い基材のキャリヤ濃度は $10^{17} \sim 10^{18} \text{ at/cm}^3$ であるのが好ましい。

えれば、（ \times で示した）層 8 の厚さは電子の拡散距離より大きくなければならない。例えば、GaAs 半導体の場合、この拡散距離は 4 ミクロン程度である。一般的に、GaAs 製電界発光性半導体を作る場合には、上記の厚さ \times を 5 ミクロン以上にすることが必要である。

第 2 図は放射光検出器として用いられた上記と同じダイオードを示しており、電極 2、4 のバイアス方向は逆である。この場合にも P 型層 8 と N 型層 10 はやはり存在している。このダイオードが受けた光のエネルギーが半導体の禁制バンドより大きいと、指数法則に従つて光の強度は表面から減少していく。GaAs 半導体の場合には、光は $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}$ 程度の深さの所まで吸収されてしまう。換言すれば数ミクロン程度の深さで吸収されてしまう。従つて、半導体によって吸収された光によつて生じる電子-正孔対は、確めて表面的なものである。層 8 の厚さが厚いと、内部電場によつて“区分”されたり、電極バイアスによつて誘電されたり、検出作用を行なわせるため

本発明は例示として示した以下の本発明の方法の 1 つの実施例に関する説明からよりよく理解できよう。しかし、本発明はこれにのみ限定されるものではない。

図面を参照すると、第 1 図に、例えば GaAs ダイオードのような発光性ダイオードの概念図で、このダイオードは電源の正極に結合された第 1 電極 2 と、上記電源の負極に結合された第 2 電極 4 と、P 型表面区域 8 と N 型下側区域 10 とを有する半導体基材 6 とによつて構成されている。このダイオードは第 1 図に示すような正バイアスが加えられると、区域 10 からの電子流 (J_n) と P 区域 8 からの正孔流 (J_p) によつて電流が流れれる。電子の移動度は正孔の移動度より大きいために、全体としての電流 J は電子流 J_n によつて基本的に構成される。その結果、P 型半導体（区域 8）中へイオンインプランテーションされた電子は再結合して発光する。効率的な発光を行なわせるためには、電子を表面から一定の距離の所で発光するように再結合しなければならない。いいか

のダイオードの外部回路によつて回収されたりするためには、荷電キャリヤは接合部まで到達できない。電流を効率良く回収するためには層 8 の厚さ \times をできるだけ薄くして、荷電キャリヤがダイオードの接合部に到達できるようにしなければならないということは理解できよう。

表面層と N 型基材とによつて構成される従来型ダイオードの場合には、発光ダイオードとしての作動と、受信ダイオードすなわち放射光検出用ダイオードとしての作動との間の関係は互いに逆になつているということは理解できよう。

発光ダイオードと受光ダイオードとの作動に対する上記の簡単な説明は本発明によるダイオードの特色と利点を明瞭に理解してもらうために述べたものである。

既に述べたように、本発明による方法を用いることによつて、今までに作られた発光ダイオードに比べて量子効率が極めて高く且つ絶縁区域を備え、その上、検出用ダイオードとして優れた効果を示す発光性および光検出性ダイオードを作る

ことができる。

本発明方法の好ましい実施例では、出発材料としてロ型導電性を有するZnTeのウエハ20が用いられる。公知の方法によつて、このウエハはロ型にオーバードープされているのが好ましい。特に、引出し状態でZnTeは $2 \times 10^{15} \text{ at/cm}^3$ 程度のキャリヤ濃度を有している。“オーバードープ”という言葉は出発材料が $10^{17} \sim 10^{18} \text{ atm/cm}^3$ 程度のキャリヤ濃度を有しているということを意味する。このオーバードーピングは当業者に周知の手段で作ることができる。ウエハ20の上側表面には上側電極として用いられる金属層22（この例ではアルミニウム）が付着されている。この金属層は基体ダイオードを区画するようにエンクレベーションされている。

既に述べたように、本発明の第1段階はウエハ20の表面に深さ x_1 の所まで補償（compensated）区域すなわち絶縁区域を作ることである。そのため、このウエハをアルミニウム層と一緒に加熱してアルミニウムを深さ x_1 までZnTe中に拡散

させる。こうして深さ x_1 の表面絶縁層24を作つた時にも、ウエハの残りの部分はロ型のままのこつている。

この補償はZnTe半導体に独特な特色を有する方法によつて得られるもので、この半導体の抵抗値はアルミニウムをドープするとそれに入れられている不純物による本来の欠陥と組合されるために数10倍となる。

この実施例ではアルミニウムを用いたが、アルミニウムの代りにインジウム、マグネシウムあるいは場合によつては金を用いることもできるということに注意されたい。さらに、必要な場合には、補償区域を酸化インジウムで作ることもできる。それを酸化スズに代えることもできる。

この拡散行程の主要段階は補償区域24を作るごとにあるが、この拡散は別の機能すなわちZnTeウエハと金属層22との間の接触を良くするという機能も有している。

本発明方法の第2段階は金属層22を介してイオンインプランテーションを行うことである。こ

のイオンインプランテーションはホウ素で行うのが好ましい。ZnTe中へのイオンインプランテーションは正孔捕獲用表面層26と絶縁層28とを形成する作用を有している。 x_1 はトラップ区域の厚さを示し、 x_2 はイオンインプランテーションのみによつて作られた絶縁層の厚さを示している。次いで、ロ型基材上に第2の金属接点30が形成される。この接点30はアルミニウムの拡散直後に作られるということに注意されたい。

イオンインプランテーションの時には、2つの調整因子が作用する。すなわち、イオンのインプランテーション量とインプランテーション・エネルギーである。

イオンインプランテーションされるイオン量はトラップ区域の厚さ x_1 中に存在するトラップ中心の量が十分になるように調節される。実験値によると、このトラップ中心の数は $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 以上でなければならない。このイオンインプランテーション量は不純物の性質によつて決まる。ホウ素の場合、最適なイオンインプランテーション

量は $3 \times 10^{13} \text{ at/cm}^2$ 程度である。

イオンインプランテーションのエネルギーEはトラップ区域 x_1 の深さを調節するためのものである。また、イオンインプランテーションは表面金属接点22を介して行なわれるため、イオンインプランテーションによつて生じる欠陥の大部分は金属層中に残るという点も注意されたい（この点に関しては1974年8月8日のフランス特許第EN 74 27558号を参照）。

イオンインプランテーション・エネルギーEによつて、2つの場合に区別できる。この値が大きい時には半導体材料中に多数の欠陥が生じ、トラップ区域 x_1 は実質的に深くなる。その結果、割御電圧を高くしなければならない。イオンインプランテーション・エネルギーが低い場合には半導体結晶中の欠陥数は無くは無いが少なくなり、トラップ区域の深さは浅くなつて、実際のトラップ中心数は極めて少なくなる。

上記2つの理由から、本発明ではイオンインプランテーションされるイオンのガス分布曲線の

ピーク値 R_p の位置が金属と半導体の境界面に位置するようなイオンインプランテーション・エネルギー時に最適値となることがわかつた。エネルギーが一定の場合には、上記の値 R_p はイオンインプランテーションされるイオンの性質とイオンインプランテーションを行う金属の性質によって決まるということに注意されたい。例えば、 1000 A のアルミニウムを通してホウ素をイオンインプランテーションした場合の最適なイオンインプランテーション・エネルギーは 5.7 keV である。

既に述べたように、本発明の他の極めて重要な因子は補償層 x_j の深さを決める拡散深さである。既に指摘したように、この拡散作用は絶縁区域の抵抗を大きく増加させることにある。この拡散深さに関しては、 x_j の値が小さい場合（すなわち、 x_j が $x_1 + x_2$ よりかなり低い場合）には正孔推出障壁が低くなり且つ装置のイオンインプランテーション効率が低下するということに注意されたい。逆に、 x_j の値が大きい（すなわち、 x_j

が $x_1 + x_2$ よりかなり大きい）と、装置の発光効率が向上する。また、発光は拡散区域から来る所以出発材料の出した発光の色と異った色となるということ、さらには、装置の制御電圧が急速に上がるという点に注意する必要がある。最適値が得られるのはイオンインプランテーションによる補償先端が拡散による先端に達した時で、好ましくは $x_j = x_1 + x_2$ の時である。

さらに、アルミニウムの拡散による抵抗値は $10^7 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。これに比べて、單にイオンインプランテーションだけで作つた区域の抵抗値は $10^4 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。

オーバードープした ZnTe 材料を用いた場合には、単なるイオンインプランテーションだけでは十分な厚さの絶縁区域ができない、これによつて作られるダイオードは極めて少量の光しか発光しない（イオンインプランテーションの効率が極めて低い）ということに注意されたい。この場合には、電界発光効率の良いダイオードを作るために最初に補償を行う必要がある。

本発明によるダイオードの発光動作は次のとおりである。

順バイアスをかけた時には次の機構で発光が起る。すなわち、

装置の端子電圧が所定限界値（ $5 \sim 6 \text{ V}$ 程度）より低いと、接合部を通過する電流は絶縁区域中に存在する空間荷電区域によつて制限されるために極めて小さい。この電流は基本的には P 型基材から頂部金属接点 22 へ向つて流れる正孔によつて構成される。この正孔運動中、正孔はトラップ区域 24 中でトラップされるため、トラップ区域内での空間荷電密度 ρ はバイアスが増加するにつれてさらに大きくなる。この区域での電場は次の式、すなわち、

$$E = \frac{\rho}{\epsilon} dx$$

（ここで ϵ は半導体の誘電率）によつて ρ の値と直接関係しているため、トラップ荷電が ρ_c の場合、金属 22 とトラップ区域 26 との界面での電場が臨界値 E_c となつて、電子がトンネル効果に

よつて頂部接点から結晶 29 の中心へこの臨界値を超えて飛出す時間が来る。これらの電子は絶縁区域 28 中の電場によつて流されて、基材 29 中で互いに再結合される。その結果、結晶の正面から光が発せられて頂部接点 22 を介して光が出る。この頂部接点 22 は発光した光を通すためあるいは被検出光を通すために予めエッチングされて透明格子になつている。さらに、例えば酸化インジウムや酸化スズのような透明材料で接点 22 を作ることもできる。

ダイオードにバイアスを加えない場合や逆バイアスを加えた場合には、トラップ区域 26 と絶縁区域 28 の表面近くに電場が位置する。光が正面に当ると、この光は既に述べたように極めて浅い深さの所（ 0.1 ミクロン程度 ）まで吸収されてしまう。従つて、電子-正孔対は強い電場が維持されている区域内で直接作られる。その結果、上記電子-正孔対は直ちに電場作用を受けて分離され、ダイオードの外部回路内に光電流が流れれる。電子および正孔が作られる厚さの所に電場が存在

するためこれらが再結合する可能性は極めて小さいので、この型式の系は検出効率が極めて良い。(本発明のこの実施例では)頂部金属層の拡散によつて半導体材料の1部が予め補償されているために、極めて高い抵抗の絶縁区域28が得られる。この高い抵抗値によつて装置の作動効率が大幅に向上升す。この絶縁区域の抵抗が高くなれば、正孔電流は低くなり、従つて発光効率は高くなるということがいえる。実験には、接点から基材へ飛込んだ電子によつて発光が生じ、この場合には正孔は発光に何の役割もしない。さらに、ダイオードを検出用に用いた時には光によつて生じたキャリヤは電場によつて集められる。

上記実施例では、補償区域がZnTeの金属接点の拡散によつて作られるが、この補償区域は他の方法で作ることもできる。例えば、ZnTeのウエハを用い、このウエハの頂部表面にエピタキシヤル成長によつて直接補償帯域を作つて厚さ x_1 の絶縁区域を作ることもできる。頂部金属被覆は次の工程で作る。しかし、金属-半導体接点の質を

向上させるためにはこの場合にも金属被覆を少し拡散させるのが極めて望ましい。この状態から、上記方法でイオンインプランテーションを行う。

この型式のダイオードは多量に单一基材上に作ることができるので、発光性と光検出性の両方の性質を有するこの型式のダイオードは多くの用途に使用することができる。これらの用途の1例としては次のものがある。すなわち、

ディスプレーおよびデータ読取り用スクリーンの製造。このスクリーンは不連続且つ独立したアドレス可能なダイオードのマトリックスで作られ、陰極線スクリーンと同様に一組のデータを表示することができる同時に、このスクリーンを検出用に用いた場合には、撮影管の機能を行なわせることもできる。この2つの使用法の場合には、電気式デコーディング回路と組合せる必要がある。

資料の書き込みおよび読み取り用システムとしての構造。各ダイオードの像を感光紙上に投映することによつて、利用可能媒体(例えば紙)上にコード化された電気信号を再成することができる。同

様に、既取るべき資料の像を各ダイオード上に投映することによつて、各点の受けた光の量(ビデオ信号)に比例した電気信号を得ることができる。この観点から、本発明によるダイオードは遠隔データ伝送システム(遠隔コピー送信、遠隔データ処理、その他)の読み取りおよび書き出しエンジンとして用いいろことができる。

4 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、発光用と光検出用の各従来法ダイオードの構造を示す概念図、第3a図および第3b図は、本発明による方法の好ましい実施例の異つた段階を示す概念図である。

- 20…ウエハ、 22…頂部金属層、
- 24…補償区域、 26…トラップ区域、
- 28…絶縁区域、 29…ZnTe 晶晶、
- 30…第2金属接点。

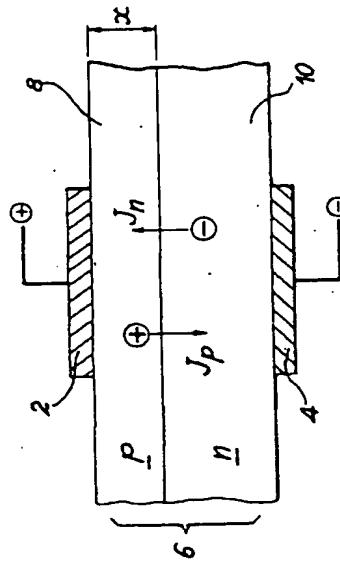


FIG. 1

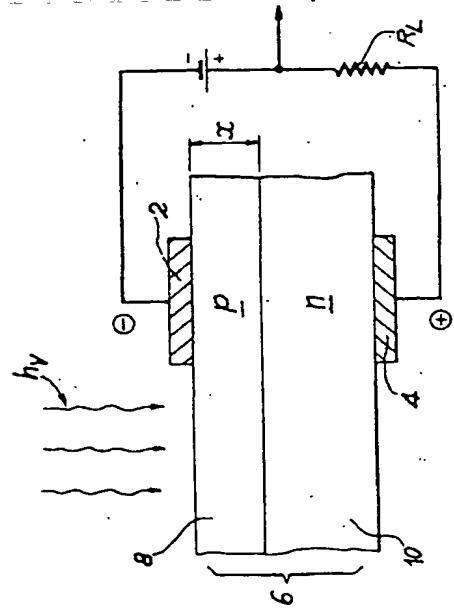


FIG. 2

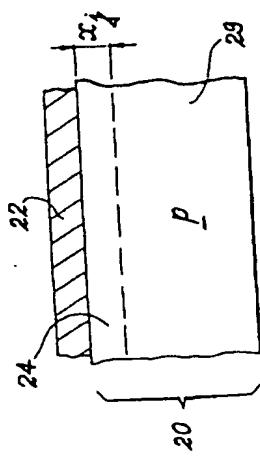


FIG. 3a

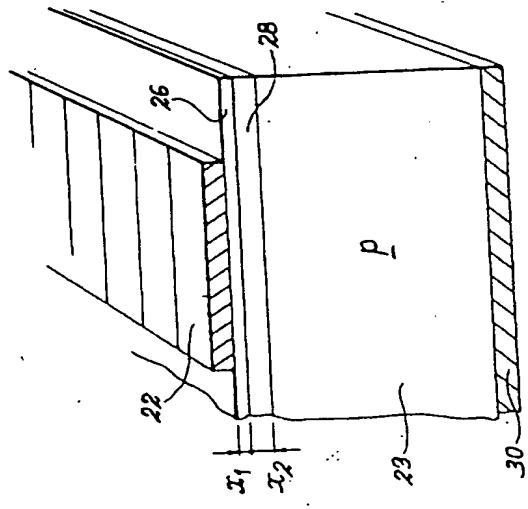


FIG. 3b

THIS PAGE BLANK (USPTO)